

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

39/68 (C) Derwent

AN - 1995-309213 [40]

XA - C1995-137759

TI - Prod'n of **semi-hard urethane foam** for automobile interior material - comprises reacting isocyanate with resin contg polyol, water and other additives.

DC - A25 A95

PA - (MITK) MITSUI TOATSU CHEM INC

NP - 1

NC - 1

PN - JP07207051 A 19950808 DW1995-40 C08J-009/02 8p *

AP: 1994JP-0003895 19940119

PR - 1994JP-0003895 19940119

AB - JP07207051 A

Semi-hard urethane foam is obtd by reacting an isocyanate component with a resin component contg polyol, water, and other additive. **The isocyanate component consists of a reaction prod of: (a) aromatic polyisocyanate; (b) polyol having a mol wt of 700-12000; and (c) monool having a mol wt of 35-1000.** The equiv ratio of (c) the monool to (a) the aromatic polyisocyanate, (c/a), is 0.01-0.2. The equiv ratio of (b) the polyol to (a) the aromatic polyisocyanate, (b/a), is 0.01-0.2. Moulding method is integral moulding of urethane and a soft polyvinyl chloride skin. The water forms a polyurea component by reaction with the aromatic isocyanate and acts as a foaming agent by generating carbon dioxide. The content of the water is 1-10 pts wt per 100 pts wt of the polyol component.

- USE - Used for automobile interior material.

- ADVANTAGE - The use of the specific monool, polyol, and the isocyanate component reacted with excessive polyisocyanate produces the semihard urethane foam having non-crushing (requiring no crushing after moulding the semihard urethane foam), superior feeling and moulding. (Dwg.0/0)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-207051

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/02	C F F	9268-4F		
C 0 8 G 18/08	N G T			
18/65	N E T			
// (C 0 8 G 18/65				
101: 00)				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-3895	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)1月19日	(72) 発明者	笹岡 邦男 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	上田 洋 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	堺 政身 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半硬質ウレタンフォームの製造法

(57) 【要約】

【構成】 ポリオール、水及び助剤等よりなるレジン成分とポリイソシアナート成分とを反応させるにあたり、該ポリイソシアナート成分として、芳香族ポリイソシアナートと、分子量700～12000のポリオール及び分子量35～2000のモノオールとの反応生成物を使用する。

【効果】 低密度で、ノンクラッシュ可能な半硬質ウレタンフォームが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアナート成分とポリオール、水及びその他の助剤を含むレジン成分とを反応させて得られる半硬質フォームにおいて、該イソシアナート成分が、芳香族ポリイソシアナート(A)、分子量700~12000のポリオール(B)及び分子量35~1000のモノオール(C)の反応生成物であって、モノオール(C)と芳香族ポリイソシアナートの(A)の当量比(C/A)が0.01~0.2で、且つポリオール(B)と芳香族ポリイソシアナート(A)の当量比(B/A)が0.01~0.2であることを特徴とする半硬質ウレタンフォームの製造法。

【請求項2】 芳香族ポリイソシアナート(A)が、ジフェニルメタンジイソシアナートを主成分とするポリイソシアナートであること特徴とする請求項1記載の半硬質ウレタンフォームの製造法。

【請求項3】 モノオール(C)がアルコールとアルキレンオキシドの付加物であること特徴とする請求項1記載の半硬質ウレタンフォームの製造法。

【請求項4】 成形法が、ウレタンと軟質ポリ塩化ビニル表皮との一体成形法であることを特徴とする請求項1記載の半硬質ウレタンフォームの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車内装材として使用されるヘッドレスト、アームレスト、センターコンソール、リヤコンソール等の半硬質ウレタンフォームの製造法、特に軟質ポリ塩化ビニル表皮一体成形に於けるノンクラッシュイング半硬質ウレタンフォームの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半硬質ウレタンフォームを製造するには、軟質ポリ塩化ビニル表皮を金型に装着し、半硬質ウレタン原液を注入して、発泡硬化させた一体成形法が使われている。近年、特に自動車内装材に使用されるウレタンフォームは経済的要素から低密度化が要求されている。しかしながら、発泡剤である水の使用量を増やして低密度化した場合、一般的にクローズなセルになりやすく、特に軟質ポリ塩化ビニル表皮及び芯材との一体成形法の場合、成形後のクラッシュイングが不可能なため、成形後収縮する等の問題があった。近年、トリレンジイソシアナート(TDI)の毒性的な問題からジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)が使用されるようになったが、MDIの場合、反応性には優れているものの、クローズなセルになりやすい欠点があった。従来、クローズなセルを物理的に開放する方法として、ロールの間にフォームをクラッシュイングして通す方法が一般的であるが、ヘッドレスト等芯材を含む一体成形法に適用するのは不可能であった。セルオープナー(破泡剤)としては、ポリエーテルポリオール中でアクリル

或はスチレンを重合したポリマーポリオールが一般に使用されてきたが、効果は有るもののセtring性が大きく、低密度化が不十分になる欠点があった。ポリマーポリオールを使用した場合、粘度が高くなり、混合時に空気を巻き込みボイドの原因となる問題及びフォームの感触が悪くなる問題があった。以上のような理由で、MDIを主成分とするイソシアネート成分を使用して、低密度で、且つ成形後クラッシュイングを必要としない(ノンクラッシュイング)半硬質ウレタンフォームの製造法の開発が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、MDIを主成分とするイソシアネート成分を使用して、低密度で、且つ成形後クラッシュイングを必要としない(ノンクラッシュイング)半硬質ウレタンフォームの製造法及び表皮(通常軟質塩化ビニル製)との一体成形法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、低密度で、且つ脱型後ノンクラッシュイング可能な半硬質ウレタンフォームの製造法について鋭意検討した結果、ある特定のモノオールとポリオールを過剰のポリイソシアナートと反応させたイソシアネート成分を用いるとノンクラッシュイングで感触、成形性の優れた半硬質ウレタンフォームが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は次の通りである。

(1) イソシアネート成分とポリオール、水及びその他の助剤を含むレジン成分とを反応させて得られる半硬質フォームにおいて、該イソシアネート成分が、芳香族ポリイソシアナート(A)、分子量700~12000のポリオール(B)及び分子量35~1000のモノオール(C)の反応生成物であって、モノオール(C)と芳香族ポリイソシアナートの(A)の当量比(C/A)が0.01~0.2で、且つポリオール(B)と芳香族ポリイソシアナート(A)の当量比(B/A)が0.01~0.2であることを特徴とする半硬質ウレタンフォームの製造法。

(2) 芳香族ポリイソシアナート(A)が、ジフェニルメタンジイソシアナートを主成分とするポリイソシアナートであること特徴とする(1)記載の半硬質ウレタンフォームの製造法。

(3) モノオール(C)がアルコールとアルキレンオキシドの付加物であること特徴とする(1)記載の半硬質ウレタンフォームの製造法。

(4) 成形法が、ウレタンと軟質ポリ塩化ビニル表皮との一体成形法であることを特徴とする(1)記載の半硬質ウレタンフォームの製造法。

【0006】本発明のレジン成分として用いることができるポリオールとは、水、プロピレングリコール、グリ

セリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、蔗糖、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の少なくとも2個以上の活性水素化合物を出発原料として、これにプロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド等に代表されるアルキレンオキシドを単独で、または併用させたポリエーテルポリオールである。これらのポリエーテルポリオール中でアクリル或いはスチレンをグラフト重合させたポリマーポリオール、或いはポリエーテルポリオールとポリマーポリオールの混合物、及びアジピン酸、セバチン酸等の二塩基酸の1種または2種以上とエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールの1種または2種以上とを化学量論的に過剰に反応させて得られた末端に水酸基を有するポリエステルポリオール、カプロラク톤を開環重合して得られるポリカプロラクトンポリオール等も含まれる。これらのポリオールは分子量500~12000のものが好ましく、特に水酸基を2個有するポリエーテルポリオールは1000~5000、3個有するポリエーテルポリオールは3000~8000のものが好ましい。グラフトポリオールを使用する場合、使用量としては、全活性水素含有化合物の合計量に対して30重量%以下が望ましい。グラフトポリオールが30重量%を越えるとポリウレタンが硬くなり過ぎ好ましくなく、レジンの粘度が高くなり過ぎるという問題もある。

【0007】本発明に用いることのできるイソシアナート成分は、高分子量ポリオール及び少量のモノオールと、過剰の芳香族ポリイソシアナートとを反応させることにより得られる。芳香族ポリイソシアナート(A)の例としては、フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート(TDI)、4,4'-、2,4'-メチレンビス(フェニルイソシアナート)及び各種異性体混合物(MDI)、ウレトンイミン化変性した液状MDI(液状MDI)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアナート(クルードMDI)等の1種又は2種以上の混合物等が挙げられる。特にMDIを主成分とするポリイソシアナート、例えばクルードMDI、液状MDIなどの1種又は2種以上の混合物が好ましい。

【0008】分子量700~12000のポリオール(B)としては、レジン成分のポリオールと同様のものが使用できる。これらのポリオールは分子量500~12000のものが好ましく、特に水酸基を2個有するポリエーテルポリオールは1000~5000、3個有するポリエーテルポリオールは3000~8000のものが好ましい。

【0009】分子量100から~2000のモノオール(C)は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ステアリルアルコール等の1個の活性水素化合物を

出発原料として、これにプロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド等に代表されるアルキレンオキシドを単独で、または併用させたポリエーテルポリオール及び混合物である。好ましくは、メタノールにエチレンオキシドを付加した分子量300から1000のモノオールが挙げられる。分子量が100以下になると、フォームが硬くなり、分子量が2000以上になるとフォームの破泡効果がなくなる。

【0010】本発明のイソシアナート成分を製造するにあたり、芳香族ポリイソシアナート(A)とポリオール(B)とモノオール(C)との割合は、モノオール(C)と芳香族ポリイソシアナート(A)の当量比(C/A)が0.01~0.2で、且つポリオール(B)と芳香族ポリイソシアナート(A)の当量比(B/A)が0.01から0.2の範囲であり、より好適には、各々の当量比が、0.02から0.1の範囲である。モノオール(C)と芳香族ポリイソシアナートの(A)の当量比が0.01以下の場合、フォームの収縮防止効果がなく、0.2以上の場合キュア性が悪くなる。ポリオールと芳香族ポリイソシアナート(A)の当量比が0.01以下の場合、フォームが硬すぎ、感触もわるくなる。0.2以上の場合、生成物の粘度が高過ぎ成形しにくい。芳香族ポリイソシアナートにポリオールとモノオールを添加する順番としては、同時でも、別々に合成した後混合してもよい。また、芳香族ポリイソシアナートの一部を後から混合してもよい。

【0011】架橋剤の例としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アニリン1モルにプロピレンオキシド、エチレンオキシドを2~3モル付加した化合物、エチレンジアミンに1モルにプロピレンオキシド、エチレンオキシドなどのアルキレンオキシドを4~5モル付加した化合物が挙げられる。

【0012】水は、芳香族イソシアナートと反応して、ポリ尿素成分を形成するほか、主たる目的は炭酸ガスを発生して発泡剤として作用するもので不可欠の成分である。その使用量はポリオール成分100重量部に対して、1~10重量部である。水以外の発泡剤の併用も可能である。

【0013】発泡用アミン触媒は例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソブチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ヘキサデシルジメチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-オクタデシルモルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、ジエチレントリアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルブタンジアミン、N,N,N',N'-

テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ビス- [2-(N, N-ジメチルアミノ) エチル] エーテル、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチレンジアミンのギ酸塩および他の塩、第一および第二アミンのアミノ基のオキシアルキレン付加物、N, N-ジアルキルピペラジン類のようなアザ環化合物、特開昭52-043517のβ-アミノカルボニル触媒、特開昭53-014279のβ-アミノニトリル触媒等である。これらの触媒は単独又は混合して用い、その使用量は活性水素をもつ化合物100重量部に対して、0.1~10重量部である。

【0014】整泡剤は、従来公知の有機珪素系活性剤であり、例えば、日本ユニカー（株）製のL-520、L-532、L-540、L-544、L-550、L-3350、L-5305、L-3600、L-3601、L-5305、L-5307、L-5309、L-5710、L-5720、L-5740M、L-6202などであり、トーレシリコン（株）製のSH-190、SH-192、SH-194、SH-200、SRX-253、SRX-274C、SF-2961、SF-2962、SRX-280A、SRX-294Aなどであり、信越シリコン（株）製のF-114、F-121、F-122、F-220、F-230、F-258、F-260B、F-317、F-318、F-341、F-601、F-606、X-20-200、X-20-201などであり、東芝シリコン（株）製では、TFA-4200、TFA-4202などである。これらの整泡剤の使用量は、活性水素をもつ化合物100重量部に対して、0.1~10重量部である。

【0015】難燃剤としては、例えば、トリス（2-クロロエチル）ホスフェイト、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェイト、トリス（ジプロモプロピル）ホスフェイト、大八化学製CR-505及びCR-507、アクゾ・ジャパン社製Fyrol-6などを使用する。その他、可塑剤、安定剤、着色剤等を必要に応じ添加することができる。

【0016】ポリウレタン製造時のイソシアナート指数 $[\text{NCO}/\text{活性水素含有基の当量比} \times 100]$ は、60~140、好ましくは70~120、特に好ましくは80~110である。ポリウレタンの製造には通常用いられる製造設備が利用できる。閉鎖モールド或いは開放モールド内で各種の発泡の製造が出来る。ポリウレタンの製造は、普通低圧或は高圧の機械装置を用いて原料を混合反応させることにより行われる。本発明の製造はモールドフォームの製造に有用である。また、RIM（反応射出成形）によっても可能である。得られるポリウレタンは軟質、半硬質フォームのいずれでもよいが半硬質フ

ォームが好ましい。得られるポリウレタンの密度は0.03~0.08 g/cm³の範囲にあることが好ましい。密度が0.03 g/cm³未満であると成形性が悪くなり好ましくなく、0.08 g/cm³を超えると経済的に好ましくない。本発明で得られる半硬質ウレタンフォームは、主として自動車内装部品、例えば、クラッシュパッド、アームレスト、ヘッドレスト等に用いられる。

【0017】

10 【実施例】以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、特に断るもの以外、例中の数字は重量部を表わす。

【0018】実施例及び比較例に用いた原料は次のとおりである。

(1) ポリマーポリオール

ポリエーテルポリオール中でアクリロニトリルとスチレンをグラフト重合したポリマーポリオールで、三井東圧化学（株）製POP36-20（OH価20）。

20 (2) ポリオールI

グリセリンにPOを付加し、最後にEOを15重量%付加したOH価24のポリオール。

(3) ポリオールII

グリセリンにPOを付加したOH価55のポリオール。

(4) 整泡剤

東レシリコン（株）製SRX-274C

(5) 触媒

カオーライザーNo1；テトラメチルヘキサメチレンジアミン

30 DABCO33LV；トリエチレンジアミン3%DPG溶液

(6) モノオールA

メタノールにエチレンオキシドを付加したOH価102のモノオールで日本油脂（株）製ユニオール550。

(7) モノオールB

メタノールにエチレンオキシドを付加したOH価56のモノオールで、日本油脂（株）製ユニオール1000。

(8) イソシアナートA

4, 4'-MDI50重量部（0.400当量）とポリメリックMDI50重量部（0.369当量）にポリオールII 20重量部（0.0086当量）を80℃で2時間反応させた反応生成物。NCO 25.5%、粘度 300 cps/25℃

(9) イソシアナートB

4, 4'-MDI50重量部（0.400当量）とポリメリックMDI50重量部（0.369当量）にモノオールA 5.2重量部（0.0051当量）を添加、80℃で2時間反応させた反応生成物。NCO 30.5%、粘度 150 cps/25℃

(10) イソシアナートC

4, 4'-MDI 50重量部 (0.400当量) とポリメリックMDI 50重量部 (0.369当量) にポリオールII 20重量部 (0.0086当量) とモノオールA 5.2重量部 (0.0051当量) を添加、80℃で2時間反応させた反応生成物。NCO 25.1%、粘度 200 cps/25℃

(11) イソシアナートD

4, 4'-MDI 30重量部 (0.240当量) とウレ*

表1

* トンイミン変性MDI 20重量部 (0.1348当量)

とポリメリックMDI 50重量部 (0.369当量) にポリオールII 20重量部 (0.0086当量)、モノオールB 10.0重量部 (0.01当量) を添加、80℃で2時間反応させた反応生成物。NCO 23.2%、粘度 350 cps/25℃

比較例及び実施例の結果をまとめて表1~4に示す。

【0019】

【表1】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(レジン成分)				
POP38-20		20		20
ポリオールI	100	800	100	80
水	5.0	5.0	5.0	5.0
SRX-274C	1.0	1.0	1.0	1.0
DABCO33LV	0.2	0.2	0.2	0.2
カオーライザーNo1	0.4	0.4	0.4	0.4
(イソシアナート成分)				
イソシアナートA	78.4	78.4		
イソシアナートB			65.9	65.9
イソシアナートC				
NCO index	80	80	80	80
(配合比)				
レジン/イソシアナート重量比	100/73.5	100/73.5	100/61.8	100/61.8

【0020】

【表2】

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
フリーフロー				
密度 (g/cm ³)	0.049	0.051	0.048	0.050
発泡後の収縮	あり	少しあり	なし	なし
クリームタイム (秒)	9	9	11	10
タックフリータイム (秒)	43	45	55	51
ゲルタイム (秒)	48	50	58	54
モールド品				
密度 (g/cm ³)	0.061	0.060	0.060	0.060
表面硬度 (Type F)	70	77	89	95
外観 (収縮)	あり	少しあり	なし	なし
反発弾性率 (%)	43	45	32	34
感触	○	△	×	×
キュアー性	○	○	×	×

【0021】

* * 【表3】

表3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
(レジン成分)				
POP36-20		20		20
ポリオールI	100	80	100	80
水	5.0	5.0	5.0	5.0
SRX-274C	1.0	1.0	1.0	1.0
DABCO33LV	0.2	0.2	0.2	0.2
カオーライザーNo1	0.4	0.4	0.4	0.4
(イソシアナート成分)				
イソシアナートC	80.1	80.1		
イソシアナートD			86.7	86.7
NCO index	80	80	80	80
(配合比)				
レジン/イソシアナート重量比	100/75.1	100/75.1	100/81.3	100/81.3

【0022】

【表4】

表4

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
フリーブロー				
密度 (g/cm ³)	0.046	0.048	0.046	0.049
発泡後の収縮	なし	なし	なし	なし
クリームタイム (秒)	9	8	8	9
タックフリータイム (秒)	41	42	43	41
ゲルタイム (秒)	46	44	48	45
モールド品				
密度 (g/cm ³)	0.060	0.061	0.059	0.059
表面硬度 (Type F)	70	78	71	79
外観 (収縮)	なし	なし	なし	なし
反発弾性率 (%)	47	48	51	50
感触	◎	○	◎	○
キュアー性	○	○	○	○

【0023】比較例1、2、3、4

レジン成分とイソシアナート成分を表1に示す割合で混合し、25℃における自由発泡（フリーブローイング）と、50×200×200mm矩型モールドの成形を行った。自由発泡では、発泡が開始する時間（クリームタイム）、フォームに棒を突き刺し、棒を引き上げた時フォームが糸を引く時間（ゲルタイム）及び発泡が終了するまでの時間（ライズタイム）を測定した。また、発泡1時間後のフォーム状態を観測した。その結果は表2のとおりである。フォームの収縮は自由発泡及びモールド成形ともに起こった。キュアー性は型に注入3分後脱型し、指触後の指跡（フィンガーネール）の有無で良否を判断した。感触は脱型30分後、フォームのクローズ度の度合を指触で官能検査した。感触、キュアー性については、◎○△×で良否を評価した。結果は表2の通りで、比較例2に示すように、ポリマーポリオールは収縮防止に効果があるが、十分ではない。また、感触も悪くなる。一方モノオールだけ含む比較例3、4では収縮防

止には効果があるが、硬度が高過ぎ、感触が悪かった。

【0024】実施例1、2、3、4

比較例1～4の場合に準じてレジン成分とイソシアナート成分を表3に示す割合で混合し、25℃における自由発泡（フリーブローイング）と、50×200×200mm矩型モールドの成形をおこなった。結果は表4の通りで、ポリオールとモノオールを併用した系では、収縮は起こらず、感触もよかった。

【0025】実施例5、6

実施例1、2配合でヘッドレスト実型を用い、芯材入りで軟質塩化ビニル表皮と一体成形をおこなった。結果は表4の通りで、成形品は収縮も起こらず、感触もよかった。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、低密度で、且つノンクラッシュ可能な半硬質ウレタンフォームが得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 08 L 75:04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 吉田 義夫

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 熊沢 勉

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内